

MULTILAYER VESSEL

Publication number: JP56064866
Publication date: 1981-06-02
Inventor: OKUDAIRA TADASHI; TSUBOI AKIO; SUGIHARA SHIGEHARU; HAMA YOSHIHISA
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **International:** *B65D65/40; B32B 27/34; C04B41/71; B65D65/40; B32B27/34; C04B 41/60; (IPC1-7): B32B27/34; B65D65/40*
- **European:**
Application number: JP19790142483 19791102
Priority number(s): JP19790142483 19791102

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP56064866

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Partial English translation of JP-A-56-64866

2 Claim

A multi-layer container having a multi-layer structure comprised of at least two kinds of thermoplastic resins, wherein the outermost layer and the innermost layer are comprised of a thermoplastic polyester resin comprising ethylene terephthalate as a main repeat unit and having an intrinsic viscosity of not less than 0.55, the intermediate layer is comprised of an m-xylylene group-containing polyamide resin, and a thin part of the container is oriented at least in one direction.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—64866

⑬ Int. Cl.³
B 32 B 27/34
B 65 D 65/40

識別記号

庁内整理番号
7166—4F
6443—3E

⑭ 公開 昭和56年(1981)6月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 多層容器

⑯ 特 願 昭54—142483

⑰ 出 願 昭54(1979)11月2日

⑱ 発 明 者 奥平正
大津市本堅田町1300番地の1

⑲ 発 明 者 壺井亜紀夫
大津市本堅田町1300番地の1

⑲ 発 明 者 杉原重治
大津市真野大野町618番地の8

⑲ 発 明 者 浜与志久
大津市本堅田町1300番地の1

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社
大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

多 層 容 器

2. 特許請求の範囲

少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最外層および最内層がエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする固有粘度0.55以上の熱可塑性ポリエステル樹脂、中間層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少なくとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性に優れた透明度の高い多層容器に関する。更に詳しくは、少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器で、最外層および最内層が熱可塑性ポリエステル樹脂からなり、中間層がメタキシリレン基含有ポリアミド重合体から構成され、且つ容器の肉薄

部分が少なくとも一方向に配向されていることを特徴とするガスバリアー性、力学的性質に優れた透明度の高い多層容器に関する。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年、ブロー成形技術とともに二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる二軸配向した容器として、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガス遮断性を要求する食品の容器としてはその酸素に対するガスバリアー性の不足から不適當であつた。これまで高ガスバリアー性の機能を有する熱可塑性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物や

ステレン-アクリロニトリル共重合体等が知られているが、それぞれの単体からなる容器としては吸湿に対する抗力や衝撃抵抗に乏しかったり、あるいは衛生性といった観点から実用に耐えるものはなかった。

本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂がもつ優れた力学的性質、透明性、耐薬品性、衛生性を何ら損うことなく、酸素に対する遮断性を向上するべく鋭意研究を重ね、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂との複合化により問題点の解決を見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最外層および最内層がエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂、中間層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少なくとも一方向に配向されていることを特徴とするガスバリアー性、力学的性質に優れた透明度の高い多層容器に関する。

本発明でいうエチレンテレフタレートの主たる

- 8 -

繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンまたはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-ヒドロエトキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂を意味する。また2種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンテレフタレートが上記範囲となるブレンドでもよい。

- 4 -

なお、本発明におけるポリエステル樹脂は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤などの添加剤を適宜の割合で含有することが出来る。該添加剤を使用するときは外層用ポリエステル樹脂に添加したのが特に好ましい。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.55以上の値を有することが必要であり、更に好ましくは0.65~1.4である。固有粘度が0.55未満では、容器の前駆成形体であるバリソンを透明な非晶質状態で得ることが困難であるほか得られる容器の機械的強度も不十分である。

また、本発明に使用されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、メタキシレンジアミン、もしくはメタキシレンジアミンと全量の80%以下のパラキシレンジアミンを含む混合キシレンジアミンと、炭素数が6~10個の α,ω -脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%含有した重合体である。

これらの重合体の例としてはポリメタキシリレ

- 5 -

ニアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、 ϵ -カプロラクタムのようなラクタム、 γ -アミノヘブタン酸のような ω -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシレンジアミンは全キシレンジアミンに対して80%以下であり、またキシレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中において少なくとも70モル%以上

- 6 -

である。またこれらのポリマーに、たとえばナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン11、ナイロン12等の重合体、帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有させてもよい。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂（以下SM樹脂と略記）自体本来は非晶状態では脆いため、相対粘度が1.5以上、更に好ましくは2.0以上有することが必要である。

本発明における多層容器は熱可塑性ポリエステル樹脂を内、外層とし、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂を中間層とするものであるが、場合により中間層と外層および／または中間層と内層の間に接着剤層を形成することも出来る。

従来、高ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を用いる場合は、それ自体が結晶性樹脂であるためバリソン成形時に失透が生じ透明性が著しく低下する。勿論延伸により薄層化すれば透明性は向上するが、延伸されない部分たとえばびんの底部は失透した状

- 7 -

である。また内層および外層を形成するポリエステル樹脂層の厚みは50 μ ~1mmであるのが実用的で、好ましくは100 μ ~500 μ である。更に内、外層および中間層の合計の厚みは100 μ ~2mmであるのが実用的で、好ましくは200 μ ~1mmである。

本発明における容器は、従来の容器製造方法に従って製造することができるが、容器の少くとも肉薄部が少くとも一方向に配向されていることが必要である。配向の程度は容器の肉薄部の厚み方向と平面方向の屈折率の差を測定することにより検知出来る。優れたガスバリアー性と高い透明性を期待するならば、平面方向と厚み方向の屈折率の差が0.02以上、更には0.05以上であることが望ましく、屈折率の差が0.02以下では十分な力学的性質やガスバリアー性の向上が期待出来ない。屈折率により測定することが困難な場合は、機械的特性の異方性から検知することも出来る。

本発明の容器としては、例えばびん、コップ等延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示さ

- 9 -

態で残るので外観上好ましくない。

また、スチレン-アクリロニトリル共重合体を用いた場合は、それ自体が非晶性樹脂であるため成形時に失透することはないが、そのガラス転移温度が高いためポリエステル樹脂に適した延伸温度下では充分延ばされないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容器が変形するという欠点も有している。これらの樹脂に対しSM樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが比較的T_gが高いため、熔融状態からの急冷処理により非晶化されやすく良好な透明性を与えると共に、そのT_gがポリエステル樹脂のT_gとほぼ等しいことから延伸による配向結晶化が充分に誘起され、前記高ガスバリアー性樹脂と異なつて優れた透明性、ガスバリアー性、その他物性を有し、しかも商品価値の高い容器となる。

本発明の多層容器においては、SM樹脂からなる中間層の厚みは主要胴部において5 μ ~1mmであるのが実用的で、好ましくは10 μ ~500 μ

- 8 -

れる。

これらの容器を得る方法としては、例えばびんの場合、従来公知の押出吹込成形方法あるいは2軸延伸吹込成形方法があるが、2軸延伸吹込成形方法が有利である。2軸延伸吹込成形方法の場合、多層構造を有する膨張可能な幾何学的形状物（以下バリソンと呼ぶ）を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みにより膨張させてびんの形に賦形することが出来る。

多層構造を有するバリソンは、通常の射出成形機または複数個の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に形成することにより、あるいは多層押出成形機により形成した多層パイプの一端を有底化すること等によつて得られる。またバリソンの加熱は、ブロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常の発熱体を有する加熱オーブンで行うことが出来る。

本発明の構成成分からなる多層バリソンの場合の延伸温度はポリエステル樹脂単体からなるバリ

- 10 -

ソンの延伸温度とほぼ同じでよく、ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)と関係し、 $[T_g + 15]$ ℃以上、 $[2(T_g) + 15]$ ℃以下、とりわけ80~150℃が好ましい。延伸は軸方向に1~ $\frac{4}{4}$ 倍、周方向に2~7倍延伸するのが好ましく、とりわけ延伸倍率を高くすることにより外層と中間層、中間層と内層といった層間の圧着性が向上するとともに透明性も高くなることから、面積延伸倍率(軸方向の延伸倍率×周方向の延伸倍率)で5~18倍が更に好ましい。

以下実施例により本発明を説明する。また本発明で測定した主な特性の測定法を以下に示す。

- (1) ポリエステル樹脂の固有粘度 $[\eta]$ ；フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)混合溶媒を用いて80℃で測定した。
- (2) ポリアミド樹脂の η_{rel} ；樹脂1gを96重量%硫酸100mlに溶解、25℃で測定した相対粘度。
- (3) 屈折率；アッベ屈折率計に偏光板を装着し、25℃でナトリウムのD線を用いて測定した。

- 11 -

ら測定した。(g/ml・24時間)

- (7) 引張特性；巾10mmのたんざく状試片を用いて東洋ボールドウイン社製テンシロンにより、チャック間50mm、引張速度50mm/minの条件下で、降伏強度、破断強伸度を測定した(28℃)。

実施例1、2および比較例

内層および外層を構成するポリエステル樹脂として、 $[\eta] = 0.72$ のポリエチレンテレフタレート(PETと略称)を使用し、中間層を構成するメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂として実施例1においては $\eta_{rel} = 2.2$ のポリメタキシリレンアジバミド(メタキシリレン/パワキシリレン=99/1重量比)(SM-1と略称)を、また実施例2においてはSM-1に分子量4000のポリエチレングリコール2.5重量%を共重合したポリメタキシリレンアジバミド(SM-2と略称)を使用し、外径85mm、長さ140mm、肉厚5mmの多層バリソンを成形した。また、比較例1においては $[\eta] = 0.72$ のポリエチレンテレフタレート

- 18 -

軸、周方向(いずれも平面方向)の屈折率をそれぞれ n_x, n_y 、厚み方向の屈折率を n_z とし、 $\frac{n_x + n_y}{2} - n_z = \Delta n$ (複屈折度)を算出して配向の程度を検知した。

- (4) 透明度及び曇度；東洋精機社製ヘーズメータ-Sを使用し、JIS-K6714に準じ次式より算出した。

$$\text{透明度} = T_2 / T_1 \times 100 (\%)$$

$$\text{ヘーズ} = \frac{T_2 - T_1 (T_2 / T_1)}{T_2} \times 100 (\%)$$

T_1 ；入射光量

T_2 ；全光線透過量

T_3 ；装置による散乱光量

T_4 ；装置とサンプルによる散乱光量

- (5) 酸素透過量；理化精機工業社製二連式ガス透過率測定器を用いASTM-D-1484-58に準じた方法で80℃で圧変化により測定した。

(cc/cm²・24hr・atm)

- (6) 水蒸気透過量；JIS-Z-0208に準じ40℃、90%RHでのカップ法による重量増加か

- 12 -

使用して、実施例1、2と同形状のバリソンを成形した。

多層バリソンの成形はまずポリエステル樹脂を用いて、厚さ2mmの最内層バリソンを成形した後、金型を順次交換して中間層にSM樹脂、最外層にポリエステル樹脂を積層することにより得た。このバリソンでの各層の厚みは内層：中間層：外層=2mm：1.5mm：1.5mmである。

なお、成形はいずれも日本製鋼所製N-95型射出成形機を用いて行つた。その時の条件を表-1に示す。

表 - 1

	最内層 (PET)	中間層 (SM)	最外層 (PET)
シリンダー温度(℃) (ホッパー側より)	270×290×290	260×280×280	270×290×290
射出圧力 (kg/cm ²) (ゲージ圧)	40	50	60
金型温度(℃)	20	15	12
射出保圧時間(秒)	15	15	15
冷却時間(秒)	25	25	25

- 14 -

このバリソンを自転用駆動装置のついたバリソン嵌合部にバリソン開口端を嵌装し、遠赤外ヒーターを有するオープン中で回転させながらバリソンの表面温度が110℃になるまで加熱した。このあとバリソンを吹込金型内に移送し延伸ロッドの移動速度22cm/秒、圧縮気体圧20kg/cm²の条件下で吹込成形し、全長265mm、胴部の外径80mm、内容積1000mlのビールびん形状の中空容器を得た。これらの容器の性能を表-2に示す。

本実施例により得られた容器は、ポリエチレンテレフタレート単体からなる容器に比べ透明度、力学的性質の何ら犠牲なく、酸素ガス遮断性を著しく向上させたものであることがわかる。

特許出願人 東洋紡績株式会社

表 - 2

	実施例1	実施例2	比較例
透 明 度(%)	87	86	89
霞 度(%)	2.0	6.5	1.3
酸素透過量(cc/m ² ・24hr-atm)	1.5	1.7	1.4
水蒸気透過量(g/m ² ・24hr)	0.6	0.6	0.5
複屈折度△n	0.058	0.053	0.068
引張降伏強度(kg/cm ²)	972	824	1068
引張破断強度(%)	1417	1212	1542
引張破断伸度(%)	80	86	76

・測定は、いずれも主要胴部より切り出した試験片を用いて行つた。